

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 66:502.171

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВТОРИЧНОГО ПРОДУКТА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАМИДНОГО ВОЛОКНА

*канд. техн. наук Д.И. САФОНЧИК**(Гродненский государственный университет им. Я. Купалы)*

Исследуется вопрос о вторичных продуктах, образующихся на химических предприятиях Гродненского региона. Установлено, что при производстве полиамидного волокна на ПТК «Химволокно» в результате очистки фильер накапливается компонент, содержащий отработанный нитрит натрия, свойства которого до настоящего времени не изучены. С целью принятия решения об утилизации указанного продукта изучены технологические процессы производства полиамидного волокна и выполнен химический анализ состава вторичного нитрита натрия. Проведенные исследования показали, что вторичный продукт преимущественно состоит из карбоната натрия и нитрита натрия. Из обзора литературных источников известно, что нитрит натрия является ингибитором коррозии стали анодного действия и позволяет ускорять схватывание цементных составов, твердеющих на морозе. Карбонат натрия относится к добавкам, ускоряющим схватывание и твердение бетонов и растворов. Следовательно, можно предположить, что исследуемый продукт, содержащий в своём составе карбонат натрия и нитрит натрия, станет комплексной добавкой для цементных систем.

Введение. Развитие строительной индустрии в настоящее время осуществляется под знаком всё возрастающих требований по рациональному и эффективному использованию сырьевых и энергетических ресурсов. Это затрагивает все отрасли промышленности, в том числе и производство сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций.

Задача повышения качества бетона и железобетона весьма актуальна и в полной мере не может быть успешно решена без использования в технологии приготовления бетона химических реагентов. Химические добавки, являясь одним из самых простых и доступных технологических приёмов совершенствования свойств бетона, позволяют целенаправленно изменять физико-химические и механические свойства железобетонных конструкций и увеличивать срок службы как отдельных конструкций, так и зданий, и сооружений в целом. Поэтому применению химических добавок в технологии бетона в мировой практике уделяется огромное внимание.

На современном этапе в Республике Беларусь на законодательном уровне принят ряд нормативных правовых актов и государственных программ, основными задачами которых является сокращение количества образующихся вторичных продуктов основного производства и их максимальное вовлечение в хозяйственный оборот с целью сохранения и экономии первичных природных ресурсов.

Основная часть. В Гродненском регионе сосредоточено большое количество химических предприятий, работа которых приводит к образованию вторичных продуктов. В связи с чем необходимо выполнять утилизацию отходов, образующихся при производстве основной продукции. Так, например, при производстве полиамидного волокна на ПТК «Химволокно» образуется в результате очистки фильер компонент, содержащий отработанный нитрит натрия, свойства которого до настоящего времени не изучены [1].

Для понимания того, как образуется вторичный нитрит натрия, необходимо иметь представление о производстве полиамидных волокон. Процесс формования волокон заключается в продавливании прядильного расплава через отверстия фильеры (диаметр отверстий 0,25 мм) в среду, вызывающую затвердевание полимера в виде тонких волокон. Выходящая из каждого отверстия струйка расплава полимера, охлаждаясь, затвердевает и превращается в элементарную нить. Соединённые в пучок элементарные нити образуют комплексную нить, которая наматывается на бобину. При производстве полиамидных нитей число отверстий в фильере составляет 180 штук. Фильеры (рис. 1), используемые на ПТК «Химволокно», представляют собой короткие капилляры [2]. Выходящие из прядильной шахты нити касаются увлажняющих и замасливающих устройств (шайб) и, проходя через два ряда прядильных дисков, поступают на приемную бобину. Далее на нить наносится замасливатель в виде водной эмульсии. Эта операция необходима для облегчения процесса вытягивания и для снижения трения нити о детали машин при операци-

ях вытяжки и крутки. Температура формирования нити обычно соответствует температуре плавильной решетки и изменяется в пределах 265 – 290 °С.

При получении полиамидного волокна необходимо производить очистку фильер, которые в процессе производства забиваются смолой, вследствие чего качество волокна резко падает.

На ПТК «Химволокно» очистка фильер от остатков смолы, формирующих нить, выполняется с использованием расплава нитрита натрия (NaNO_2) при температуре 400 °С [1].

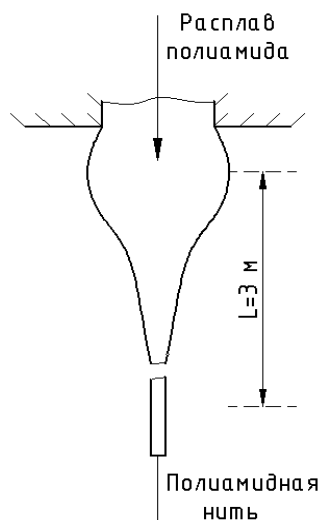
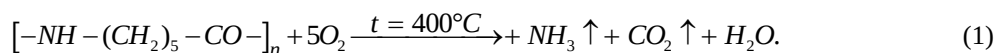


Рис. 1. Схема формирования волокна из расплава

Известно, что полиамид при нагревании в присутствии кислорода разлагается до конечных продуктов: воды, двуокиси углерода и аммиака [3]. Термическое разложение проходит в соответствии со следующим уравнением:



Нагревание фильер с остатками смолы в нитритной ванне при температуре 400 °С в течение 10 – 12 часов обеспечивает полное сгорание смолы не только на поверхности, но и внутри капиллярных отверстий фильер. Нитритная ванна используется многократно, пока эффективно очищает капилляры фильер, в среднем в течение месяца. После этого отработанный нитрит натрия (рис. 2) охлаждаются, дробят на куски и отправляют на склад для хранения ввиду отсутствия разработанных рекомендаций по его применению [1].



Рис. 2. Вторичный нитрит натрия

Нитрит натрия при температуре 400 °С разлагается с выделением окислов азота, а оставшийся ион натрия Na^+ нейтрализуется двуокисью углерода CO_2 , который с парами воды присутствует в воздухе, образуя нестойкую и слабую угольную кислоту H_2CO_3 . Химические процессы, происходящие при этом, описываются следующим уравнением реакции:

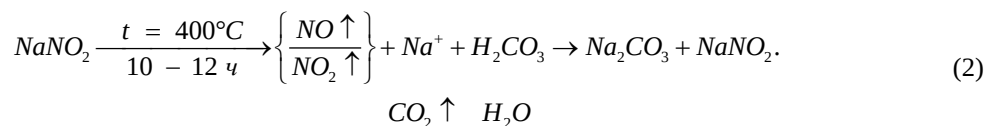


Схема получения вторичного нитрита натрия представлена на рисунке 3.

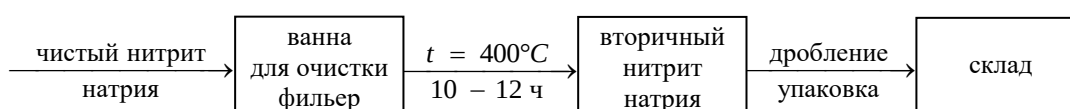


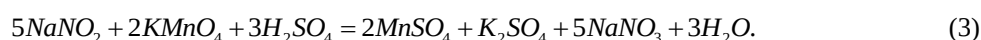
Рис. 3. Схема получения вторичного нитрита натрия

В исходном состоянии полученный в соответствии со схемой (рис. 3) вторичный нитрит натрия представляет собой конгломерат серо-белого цвета с вкраплением частичек сажи (продукт неполного сгорания полиамидного расплава в условиях недостаточности кислорода). Нитрит натрия действует как мягкий восстановитель и катализирует процесс полного окисления поликапроамида.

Так как отработанный нитрит натрия получен с применением нитритных ванн, предположено, что основным компонентом будет являться нитрит натрия. Для подтверждения предположения выполнен химический анализ образца.

На первом этапе по методу окислительно-восстановительного титрования определено содержание нитрит-ионов [4]. В соответствии с указанным методом раствор KMnO_4 помещался в колбу, в которую добавляли раствор H_2SO_4 и дистиллированную воду. Приготовленный раствор подогревался до температуры 40...45 °С и титровался приготовленным исследуемым раствором образца до полного обесцвечивания.

В ходе химической реакции между нитритом натрия, перманганатом калия и серной кислотой происходит следующее:



Расчет концентрации NaNO_2 проводим по формуле

$$C\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right) \cdot V\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right) = C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right), \quad (4)$$

где $C\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right)$ – молярная концентрация эквивалента нитрита натрия; $V\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right)$ – объем раствора эквивалента нитрита натрия; $C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$ – молярная концентрация эквивалента перманганата калия; $V\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)$ – объем раствора эквивалента перманганата калия.

Из формулы (4) выражалась молярная концентрация эквивалента нитрита натрия

$$C\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right) = \frac{C\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) \cdot V\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)}{V\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right)}. \quad (5)$$

Определение массовой доли NaNO_2 в образце вторичного нитрита натрия проводилось по формуле:

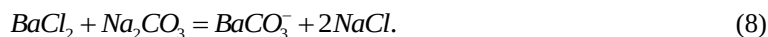
$$W(\text{NaNO}_2) = \frac{C\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right) \cdot V_a \cdot M\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right)}{m_0} \cdot 100\%. \quad (6)$$

В формуле (6) $M\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right)$ – молярная масса эквивалента нитрита натрия, которая определяется из выражения

$$M\left(\frac{1}{2}\text{NaNO}_2\right) = \frac{M(\text{NaNO}_2)}{z}. \quad (7)$$

Здесь $M(\text{NaNO}_2)$ – молярная масса нитрита натрия, определённая по таблице Менделеева; z – число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления.

Далее определялось содержание карбоната натрия. При этом использован гравиметрический метод, основанный на осаждении карбоната бария [5]. Согласно данному методу к раствору исследуемого образца медленно при постоянном перемешивании прикапывался раствор BaCl_2 . Прикапывание проводилось до полного выпадения осадка. Осадок отфильтровывался на стеклянном фильтре, промывался водой до отрицательной реакции на ионы Ba^{2+} с Na_2SO_4 и высушивался в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Химическая реакция между хлоридом бария и карбонатом натрия протекала по уравнению:



Массовую долю Na_2CO_3 в исследуемом образце вторичного нитрита натрия определяли следующим образом:

$$W(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{BaCO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{BaCO}_3) \cdot m_0} \cdot \frac{V_0}{V_a} \cdot 100\%. \quad (9)$$

Пересчет массовой доли Na_2CO_3 в долю $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ проводился по формуле:

$$W(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{W(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}, \quad (10)$$

где $M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ – молярная масса кристаллической соды, определённая по таблице Менделеева; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ – молярная масса карбоната натрия, определённая по таблице Менделеева.

Результаты химического анализа исследуемого образца представлены в таблице.

Химический состав отработанного нитрита натрия

Наименование компонентов	Единица измерения	Значение
Нитрит натрия (NaNO_2)	%	24,9
Карбонат натрия десятиводный ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	%	69,6
Сажа	%	1
Капиллярная влага	%	4,5

Выводы

Вторичный продукт, образованный при производстве полиамидного волокна, преимущественно состоит из карбоната натрия (Na_2CO_3) и нитрита натрия (NaNO_2). Обзор литературных источников показал, что нитрит натрия является ингибитором коррозии стали анодного действия и позволяет ускорять схватывание цементных составов, твердеющих на морозе [6]. Карбонат натрия относится к добавкам, ускоряющим схватывание и твердение бетонов и растворов [7]. Следовательно, можно предположить,

что исследуемый продукт, содержащий в своём составе карбонат натрия и нитрит натрия, станет комплексной добавкой для цементных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экологические и ресурсосберегающие технологии промышленного производства: сб. ст. междунар. науч.-техн. конф., Витебск, 24 – 25 окт. 2006 г. / УО «ВГТУ»; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Витебск, 2006. – С. 183 – 185.
2. Технология производства химических волокон: учебник для техникумов. – 3-е изд., пераб. и доп. / А.Н. Рязов [и др.]. – М.: Химия, 1980. – 448 с.
3. Баженов, Ю.М. Технология бетона: учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2007. – 528 с.
4. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под. ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
5. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М.: Высш. шк., 1968. – 508 с.
6. Союз Производителей Бетона [Электронный ресурс] // Противоморозные добавки для бетонов, полученные с использованием вторичного сырья. – Режим доступа: http://www.concrete-union.ru/articles/additives_for_concrete. – Дата доступа: 18.11.2011.
7. ВесьБетон. Электронный журнал [Электронный ресурс] // Ускорители схватывания и твердения в технологии бетонов. – Режим доступа: <http://www.allbeton.ru/article/143/18.html>, свободный. – Дата доступа: 20.11.2011.

Поступила 04.12.2012

INVESTIGATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF SECONDARY PRODUCTS GENERATED FROM PRODUCTION OF POLYAMIDE FIBERS

D. SAFONCHIK

The question of the secondary products produced by chemical plants of Grodno region is studied. It is ascertained that cleaning nozzles at production of polyamide fibers for PTC “Khimvolokno” results in accumulating of a component containing used sodium nitrite, the properties of which has not been studied yet. To make a decision about utilization of the given product technological processes of polyamide fiber production are studied and chemical analysis of secondary sodium nitrite composition is made. Studies have shown that the secondary product is mainly composed of sodium carbonate and sodium nitrite. From the review of the literature it is known that sodium nitrite is an inhibitor of the corrosion of steel plate and can accelerate setting of cement compositions, hardening in the cold. Sodium carbonate is to additives that accelerate setting and hardening of concrete and mortar. Hence, we can assume that the investigational product containing sodium carbonate and sodium nitrite, will become an integrated additive for cement systems.